

PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER

Publication number: JP10101587

Publication date: 1998-04-21

Inventor: YOROZU KIYOTAKA; HAYASHI TETSUO; SUZUKI YASUHIKO

Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND

Classification:

- international: **B01J31/24; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/02; C07C11/107; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/107; B01J31/24; C07C2/32; C07C11/02**

- European:

Application number: JP19970209282 19970804

Priority number(s): JP19970209282 19970804; JP19960205945 19960805

Report a data error here

Abstract of JP10101587

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to obtain highly selectively and efficiently the subject compound, especially ethylene trimer in a high yield, by reacting a specific transition metal compound and an aluminum compound with an α -olefin. **SOLUTION:** An α -olefin is reacted in the presence of (A) a compound represented by the formula $MX_{<1>}X_{<2>} (TR_{<1>}R_{<2>}R_{<3>})_k$ [M is a transition metal; $X_{<1>}$ and $X_{<2>}$ are each H, a halogen or a (substituted)(branched)alkyl; $R_{<1>}$ to $R_{<3>}$ are each H, OH, a (substituted)(branched)alkyl, etc.; and may mutually be bonded to form a ring or a cross-linkage or two may be united to form an alkylidene, etc.; T is N, P or O; (k) is 2 or 4] [e.g. bis (triphenylphosphine)nickel(II) bromide] and (B) a compound represented by the formula $R_{<4>}^mAl(OR_{<5>}^n)X_{<3>}^pHqR_{<4>}^q$ and $R_{<5>}^q$ are each a 1-15C hydrocarbon group; $X_{<3>}$ is a halogen; $0 \leq (m) \leq 3$; $0 \leq (n) \leq 3$; $0 \leq (p) \leq 3$; $0 \leq (q) \leq 3$; [(m)+(n)+(p)+(q)] is 3} (e.g. methylaluminum dichloride).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-101587

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 7 C 11/107		C 0 7 C 11/107
B 0 1 J 31/24		B 0 1 J 31/24 X
C 0 7 C 2/32		C 0 7 C 2/32
11/02		11/02
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)		
(21)出願番号	特願平9-209282	(71)出願人 000005887
(22)出願日	平成9年(1997)8月4日	三井化学株式会社
(31)優先権主張番号	特願平8-205945	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(32)優先日	平8(1996)8月5日	(72)発明者 萬 清隆
(33)優先権主張国	日本(JP)	山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
		三井石油化学工業株式会社内
		(72)発明者 林 哲雄
		山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
		三井石油化学工業株式会社内
		(72)発明者 鈴木 靖彦
		山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
		三井石油化学工業株式会社内
		(74)代理人 弁理士 柳原 成

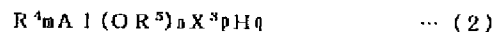
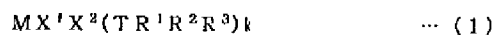
(54)【発明の名称】 α -オレフィン多量体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 α -オレフィン特にエチレンの三量体を高収率かつ選択的に効率よく製造する方法を提案する。

【解決手段】 一般式(1)で示される遷移金属化合物と、一般式(2)で示されるアルミニウム化合物との存在下に、 α -オレフィンを反応させる工程を含む α -オレフィン多量体の製造方法。

【化1】

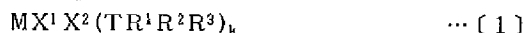


〔(1)式中、Mは遷移金属、 X^1 、 X^2 は水素、ハロゲン、アルキル基、 $R^1 \sim R^3$ は水素、水酸基、アルキル基、アルケニル基もしくはアリール基、2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基、Tは窒素、リンまたは酸素、kは2または4である。また(2)式中、 R^4 、 R^5 は炭素数1~15の炭化水素基、 X^3 はハロゲン、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ 、 $m+n+p+q=3$ である。〕

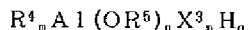
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕で示される遷移金属化合物と、一般式〔2〕で示されるアルミニウム化合物との存在下に、 α -オレフィンを反応させる工程を含む α -オレフィン多量体の製造方法。

【化1】



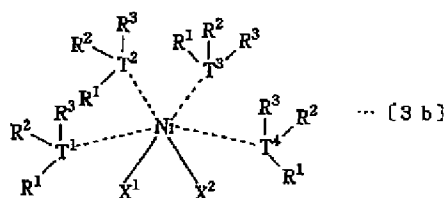
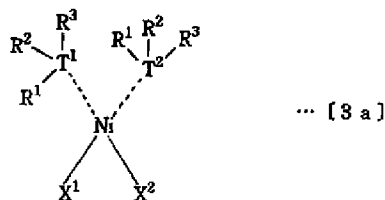
〔式中、Mは遷移金属であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基であって同一でも異なってもよく、置換基を有してい



〔式中、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数1～15の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、 X^3 はハロゲン原子を表す。 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であり、 $m + n + p + q = 3$ である。〕

【請求項2】 遷移金属化合物が一般式〔3a〕または〔3b〕で示される化合物から選ばれるものである請求項1記載の方法。

【化3】



〔式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基であって同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい。 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ水素原子、水酸基、直鎖または分岐状のアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基であって、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよく、相互に結合して環または架橋を形成していてもよく、また2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基を形成していてもよい。 $T^1 \sim T^4$ はそれぞれ窒素原子、リン原子または酸素原子であり、同一でも異なってもよい。〕

【請求項3】 遷移金属化合物が式〔4a〕～〔4g〕で示される化合物から選ばれるものである請求項1記載

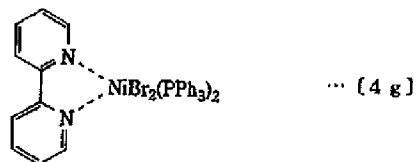
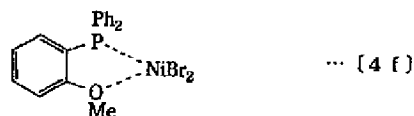
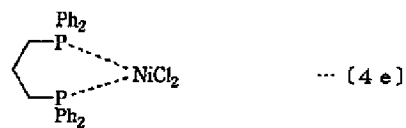
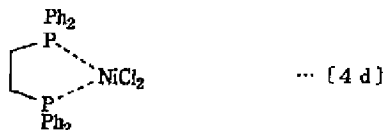
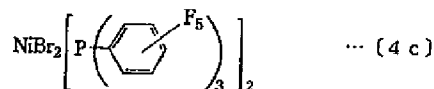
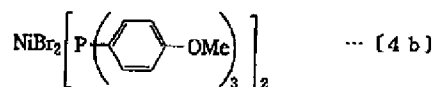
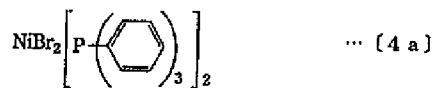
てもよい。 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ水素原子、水酸基、直鎖または分岐状のアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基であって、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよく、相互に結合して環または架橋を形成していてもよく、また2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基を形成していてもよい。 T は窒素原子、リン原子または酸素原子であり、同一でも異なってもよい。 k は2または4である。〕

【化2】

... [2]

の方法。

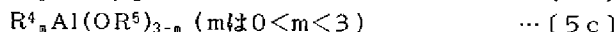
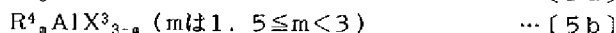
【化4】

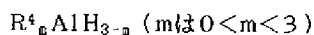


〔式中、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。〕

【請求項4】 アルミニウム化合物が一般式〔5a〕～〔5d〕から選ばれるものである請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【化5】





〔式中、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数1～15の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、 X^3 はハロゲン原子を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 α -オレフィンの多量体（オリゴマー）の製造方法に関し、特にエチレンからその三量体である C_6 オレフィンを選択的に効率よく製造するのに適した α -オレフィン多量体の製造方法に関する。

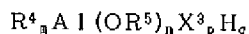
【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン原料用の α -オレフィン多量体は、比較的低分子量の α -オレフィンを多量化することによって製造できる。近年、エチレンを多量化することによって製造できる1-ヘキセン、1-オクテンなどは、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）のコモノマーとして有用であり、工業的にその重要性が増している。従来からエチレン等の α -オレフィンの多量化方法として、特定のクロム化合物と特定のアルミニウム化合物の組み合わせからなるクロム系触媒を使用する方法が知られている。

【0003】例えば、特公昭43-18707号公報には、一般式 MX_n で表され、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物（M）とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド（X）からなる触媒系により、エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。しかしこの方法は選択性が低く、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する。またポリエチレンの副生を押さえた条件では、触媒活性が低下するという問題点がある。

【0004】また特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物とアルキル金属またはLewis酸とをあらかじめ反応させて得られた触媒を使用して α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。しかしこの方法では、触媒活性が低く、効率よく多量化を行うことができないという問題点がある。

【0005】一方、ニッケル化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系が知られている。例えば、特公昭62-19408号公報には、（A）ニッケル塩または錯化合物等のニッケル化合物、（B）ビス・ジアルキ



〔式中、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数1～15の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、 X^3 はハロゲン原子を表す。 m は $0<m\leq 3$ 、 n は $0\leq n< 3$ 、 p は $0\leq p< 3$ 、 q は $0\leq q< 3$ のそれぞれの数であり、 $m+n+p+q=3$ である。〕

（2）遷移金属化合物が一般式〔3a〕または〔3b〕で示される化合物から選ばれるものである上記

（1）記載の方法。

…〔5d〕

ルアルミノキサン、（C）含燐化合物および（D）ハロゲン化フェノール類からなる触媒を用いる低級 α -オレフィンの二量化方法が記載されている。ところがこの方法は α -オレフィンを二量化することはできるが、三量化には適していない。

【0006】また特開平6-254402号公報には、ニッケル塩または錯化合物等のニッケル化合物と、アルミニウム原子数3以上の有機アルミニウムオキシ化合物を組み合わせた触媒が、エチレンを三量化することが記載されている。しかし、この方法では、三量体の選択率が低いといった問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、 α -オレフィン三量体を高収率かつ高選択的に効率よく製造することができ、特にエチレンからその三量体である C_6 オレフィンを高収率かつ高選択的に効率よく製造することができる α -オレフィン多量体の製造方法を提案することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は次の α -オレフィン多量体の製造方法である。

（1）一般式〔1〕で示される遷移金属化合物と、一般式〔2〕で示されるアルミニウム化合物との存在下に、 α -オレフィンを反応させる工程を含む α -オレフィン多量体の製造方法。

【化6】

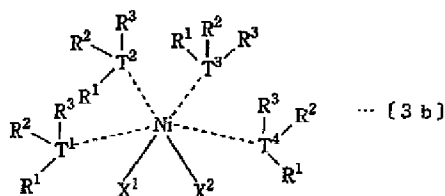
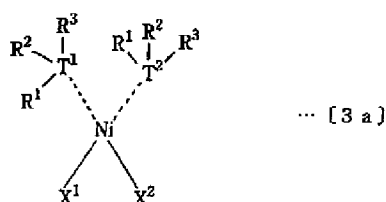


〔式中、Mは遷移金属であり、 X^1 、 X^2 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基であって同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい。 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ水素原子、水酸基、直鎖または分岐状のアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基であって、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよく、相互に結合して環または架橋を形成していてもよく、また2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基を形成していてもよい。Tは窒素原子、リン原子または酸素原子であり、同一でも異なってもよい。kは2または4である。〕

【化7】

…〔2〕

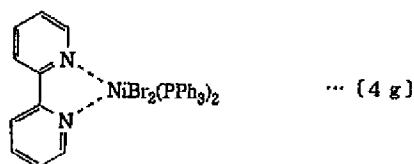
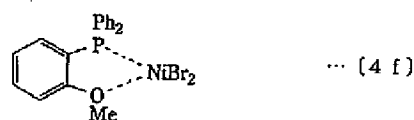
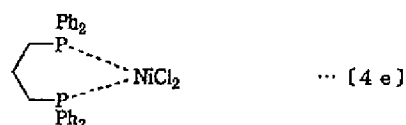
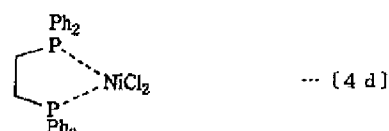
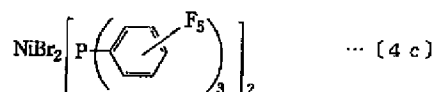
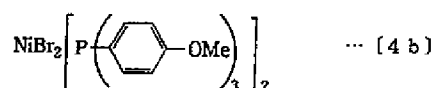
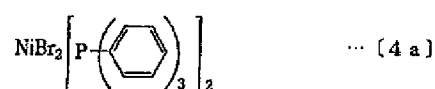
【化8】



〔式中、X¹、X²はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基であって同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい。R¹～R³はそれぞれ水素原子、水酸基、直鎖または分岐状のアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基であって、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよく、相互に結合して環または架橋を形成していてもよく、また2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基を形成していてもよい。T¹～T⁴はそれぞれ窒素原子、リン原子または酸素原子であり、同一でも異なってもよい。〕

(3) 遷移金属化合物が式〔4 a〕～〔4 g〕で示される化合物から選ばれるものである上記(1)記載の方法。

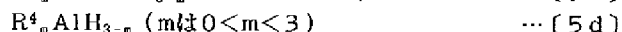
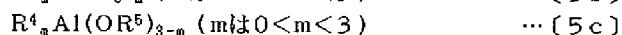
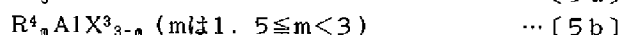
【化9】



〔式中、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。〕

(4) アルミニウム化合物が一般式〔5 a〕～〔5 d〕から選ばれるものである上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の方法。

【化10】



〔式中、R⁴、R⁵はそれぞれ炭素数1～15の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、X⁵はハロゲン原子を表す。〕

【0009】本発明において製造の対象となるのはα-オレフィン多量体(オリゴマー)であり、一般的には2～20量体、好ましくは3～10量体、特に三量体があげられる。原料となるα-オレフィンとしては、炭素数が2～30の置換または非置換のα-オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等があげられる。特に、原料α-オレフィンとしてエチレンが好適であり、

エチレンからその三量体であるC₆オレフィンを製造する方法に適しており、高収率かつ高選択的にC₆オレフィンを得ることができる。ここでエチレンの三量体であるC₆オレフィンとしては分岐型オレフィンが主体となり、これにヘキセン類が含まれる。主要なC₆オレフィンとしては、3-メチル-2-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、2-ヘキセンなどがあげられる。これらの含有量は反応条件によって変わる。

【0010】本発明においてα-オレフィンの多量化反応に用いる触媒は前記遷移金属化合物とアルミニウム化合物からなる触媒系である。遷移金属化合物は前記一般式〔1〕に示される化合物が使用され、アルミニウム化

合物としては一般式〔2〕の化合物が使用される。

【0011】一般式〔1〕においてMで示される遷移金属としては特に限定されないが、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、鉄、コバルト、およびルテニウムから選ばれる少なくとも1種の遷移金属が好ましく、特にニッケルが好ましい。一般式〔1〕の化合物はこれらから選ばれる少なくとも1種の遷移金属の錯体である。その代表的なものとしてはニッケル(II)錯体、パラジウム(II)錯体、白金(II)錯体、ロジウム(II)錯体、鉄(II)錯体、コバルト(II)錯体、およびルテニウム(II)錯体等が挙げられる。これらの中ではニッケル(II)錯体が好ましい。

【0012】一般式〔1〕において、X¹、X²はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基であって、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい。またTは窒素原子、リン原子または酸素原子であり、同一でも異なってもよい。

【0013】一般式〔1〕において、R¹~R³はそれぞれ水素原子、水酸基、炭素数1~15、好ましくは1~8の直鎖または分岐状のアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基であって、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよく、相互に結合して環または架橋を形成していてもよいが、2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基を形成していてもよい。この場合、各Tに結合するアルキリデン基、アルケニリデン基、もしくはアリーリデン基は、同じTに結合するR¹~R³と結合して環を形成したり、また隣接するTに結合するR¹~R³またはアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基と結合して架橋を形成していてもよい。kは2または4である。

【0014】一般式〔1〕の遷移金属化合物としては、前記一般式〔3a〕および〔3b〕で示されるニッケル(II)錯体が好ましい。一般式〔3a〕および〔3b〕において、R¹~R³は前記と同じものを示す。T¹~T⁴はそれぞれ窒素原子、リン原子または酸素原子であって、同一でも異なってもよい。一般式〔3a〕は一般式〔1〕における(T¹R¹R²R³)が2個配位した錯体を示し、一般式〔3b〕は4個配位した錯体を示す。

【0015】一般式〔3a〕および〔3b〕で示されるニッケル(II)錯体の好ましい例として前記式〔4a〕~〔4g〕の化合物があげられる。式〔4a〕の化合物はビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)プロミドであり、臭化ニッケルとトリフェニルホスフィンとを反応させて製造することができる。

【0016】式〔4b〕の化合物はビス〔トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン〕ニッケル(II)プロミドであり、臭化ニッケルとトリス(4-メトキシフェニル)ホスフィンとを反応させて製造することができる。式〔4c〕の化合物はビス〔トリス(ペンタフルオロ

フェニル)ホスフィン〕ニッケル(II)プロミドであり、臭化ニッケルとトリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィンとを反応させて製造することができる。

【0017】式〔4d〕の化合物は〔1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン〕ニッケル(II)クロリドであり、塩化ニッケルと1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンとを反応させて製造することができる。式〔4e〕の化合物〔1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン〕ニッケル(II)クロリドであり、塩化ニッケルと1, 3-(ジフェニルホスフィノ)プロパンとを反応させて製造することができる。

【0018】式〔4f〕の化合物はジフェニル(2-メトキシフェニル)ホスフィンニッケル(II)プロミドであり、臭化ニッケルとジフェニル(2-メトキシフェニル)ホスフィンとを反応させて製造することができる。式〔4g〕の化合物は2, 2'-ジビリジルビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)プロミドであり、臭化ニッケルと2, 2'-ジビリジルおよびトリフェニルホスフィンとを反応させて製造することができる。

【0019】上記一般式〔1〕、一般式〔3a〕、〔3b〕、式〔4a〕~〔4g〕の化合物は予め製造したものを反応系に導入して多量化反応を行うのが好ましいが、反応系にそれぞれの原料を導入して反応させることにより各式の化合物を生成させ、これを多量化触媒として用いることもできる。

【0020】一般式〔2〕で示されるアルミニウム化合物において、R⁴、R⁵はそれぞれ炭素数1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であり、同一でも異なってもよい。X³はハロゲン原子を示す。m、n、p、qは平均数であって、前記の値を示す。

【0021】このような一般式〔2〕のアルミニウム化合物の好ましい化合物として、前記一般式〔5a〕~〔5d〕の化合物があげられる。一般式〔5a〕~〔5d〕においてR⁴、R⁵としては炭素数1~15、好ましくは1~8のアルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましい。一般式〔5c〕、〔5d〕において、mは0<m<3、好ましくは1、5≤m<3である。

【0022】上記のアルミニウム化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等があげられる。

【0023】本発明のα-オレフィン多量体の製造方法は、上記各触媒成分からなる触媒系を使用して溶媒中で原料のα-オレフィンの多量化を行い、多量体を回収する。遷移金属化合物の使用量は、溶媒10ml当たり、通常1×10⁻⁴~5g、好ましくは1×10⁻³~4gの範囲とされる。アルミニウム化合物の使用量は、遷移金

属化合物1mmol当たり、通常0.01mmol～1000mmol、好ましくは0.1mmol～1000mmolの範囲とされる。

【0024】溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の脂肪族エーテル化合物、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の鎖状塩素化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素などが使用される。これらは単独であるいは混合溶媒として使用することができる。特にベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の脂肪族エーテル化合物、およびジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の鎖状塩素化炭化水素が高い触媒活性が得られるため好適である。

【0025】反応温度は、通常-40～+150℃、好ましくは0～150℃の範囲とされる。反応圧力は常圧ないし200kg/cm²、好ましくは常圧～100kg/cm²の範囲とされる。反応時間は特に限定されず、適宜設定できる。本発明において、遷移金属化合物およびアルミニウム化合物と原料 α -オレフィンの接触の仕方は特に限定されず、選択的に多量化反応を行わせることができ、原料 α -オレフィンから多量体を選択的に製造することができる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0027】実施例1

加熱乾燥した50ccの二口ガラス製フラスコを真空窒素置換した。このフラスコに窒素雰囲気下、前記式(4a)のビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)ブロミド(0.010mmol)およびトルエンを10ml加え、常圧のエチレンで置換した後、室温でメチル

アルミニウムジクロリド溶液3.00ml(3.00mmol)を加え、0.5時間反応後、メタノールを加え反応を停止した。

【0028】反応系におけるガス分析および反応液中の生成物の分析をガスクロマトグラフィーにより行った。本実施例においてフラスコの内壁面を観察した結果、副生ポリマーの付着は認められなかった。また、反応液を希塩酸処理してもポリマーの生成は認められなかった。ガスクロマトグラフィーによる α -オレフィン多量体の組成分析の結果を表1に示した。

【0029】実施例2～7

実施例1において表1に示すように、触媒のニッケル化合物を前記式(4b)～(4g)に変更した以外は、実施例1と同様に反応操作を行った。ガスクロマトグラフィーによる α -オレフィン多量体の組成分析の結果を表1に示した。実施例2におけるC₆オレフィン中の異性体の割合は、3-メチル-2-ペンテン47重量%、2-エチル-1-ブテン21重量%、2-ヘキセン25重量%であった。

【0030】実施例8

加熱乾燥した50ccのオートクレーブを熟時に組立てた後、真空窒素置換した。このオートクレーブに窒素雰囲気下、前記式(4a)のビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)ブロミド(0.010mmol)、メチルアルミニウムジクロリド(3.00mmol)、トルエンを10ml加え、エチレンの全圧が30kg/cm²になるまでエチレンを導入し、温度を100℃に維持した。0.5時間後、オートクレーブ中にメタノールを加え反応を停止した。

【0031】オートクレーブの圧力を解除して、脱ガスを行い、反応系のガス分析および反応液中の生成物の分析をガスクロマトグラフィーにより行った。本実施例においてオートクレーブの内壁面を観察した結果、副生ポリマーの付着は認められなかった。また、反応液を希塩酸処理してもポリマーの生成は認められなかった。ガスクロマトグラフィーによる α -オレフィン多量体の組成分析の結果を表1に示した。

【0032】

【表1】

表 1

実施例	ニッケル化合物式	選 択 率 (%)				TON
		C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀₋₂₀	
1	(4 a)	2	95	3	0	7460
2	(4 b)	6	86	8	0	370
3	(4 c)	trace	major	0	0	6
4	(4 d)	4	90	6	0	1020
5	(4 e)	4	88	8	0	900
6	(4 f)	2	94	4	0	1020
7	(4 g)	4	88	8	0	870
8	(4 a)	2	95	3	0	124000

【0033】表1の注：

TON (Turn Over Number) ; Ni 1g原子あたりのオレフィン多量体の生成量 (mol) をエチレン基準で表示。

【0034】表1の結果から、実施例1～8ではいずれも高選択率でエチレン三量体が製造でき、実施例1、2、4～8では触媒活性も高いことがわかる。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、特定の触媒を用いることにより α -オレフィン三量体を高収率かつ選択的に効率よく製造することができ、特にエチレンからその三量体であるC₈オレフィンを高収率かつ高選択的に効率よく製造することができる。